

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 4 4 4 4 1

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 6 月 1 1 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01M 4/62

4/14

識別記号

B

庁内整理番号

Q 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 3 0 7 3 5 4

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 11 月 22 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 2 0 3

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 平沢 今吉

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 平川 武

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 佐藤 浩之

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神戸電機株式会社内

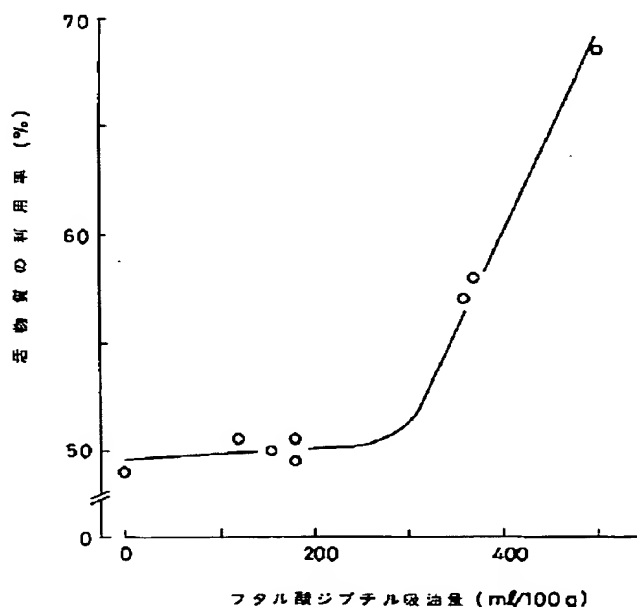
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池用正極板

(57) 【要約】

【目的】 1 種類のカーボン材料の正極板の活物質中への添加によって、化成効率および活物質の利用率の双方の向上を図るものである。

【構成】 フタル酸ジブチルの吸油量が 300 ml / 100 g 以上であるカーボンブラックを正極板のペーストに添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】フタル酸ジブチルの吸油量が 3 0 0 ml / 1 0 0 g 以上であるカーボンブラックをペーストに添加することを特徴とする鉛蓄電池用正極板。

【請求項 2】上記カーボンブラックを黒鉛化処理したことを特徴とする請求項 1 記載の鉛蓄電池用正極板。

## 【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、鉛蓄電池用正極板の改良に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】従来、鉛蓄電池に使用される正極板の化成効率を向上させる手段としては、化成前の正極板、すなわち、未化成正極板の活物質中にカーボンブラックあるいは炭素繊維またはカーボンウィスカーを添加する方法が知られている。これらの具体例を挙げると、カーボンブラックの一種であるアセチレンブラックの活物質中への添加については、例えば特開昭 5 8 - 1 2 9 7 6 5 号公報などに記載されている。また、炭素繊維の活物質中への添加については負極板ではあるが例えば、特公昭 3 8 - 1 4 4 2 号に公報などに記載されている。さらに、カーボンウィスカーの活物質中への添加については、例えば特開平 2 - 3 3 8 5 9 号公報などに記載されている。

【0 0 0 3】次に、従来、鉛蓄電池に使用される正極板の活物質の利用効率を向上させる手段としては、活物質中に中空カーボンバルーンを添加するもの、あるいは、活物質中に異方性の大きい黒鉛を添加するもの、またはラメラ構造を有した球状炭素微粒子を添加するものなどの方法が知られている。これらの具体例を挙げると、中空カーボンバルーンの活物質中への添加については特開昭 6 2 - 1 6 0 6 5 9 号公報に記載されている。また、異方性の大きい黒鉛を活物質中に添加する方法については、例えば、特開昭 5 6 - 1 0 9 4 6 0 号公報などに記載されている。さらに球状炭素微粒子の活物質への添加については特開平 2 - 2 9 7 8 6 号公報に記載されている。

【0 0 0 4】これらは各種カーボン材料の活物質中への添加例であるが、カーボン材料以外で、正極板の化成効率を向上させる手段、あるいは活物質の利用効率を向上させる手段は勿論挙げることができ、例えば化成効率を向上させる手段としては代表的なものに、鉛丹の添加などがある。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のカーボン材料の活物質中への添加では、正極板の化成効率の向上、あるいは、正極板の活物質の利用効率の向上のいずれかが、主として達成され、正極板の化成効率と正極板の活物質の利用効率の双方を十分に向上させることはできなかった。すなわち、正極板の化成効率の向上と活

物質の利用効率の向上のどちらかに重点をおいてカーボン材料を選択する必要があった。いいかえれば、正極板の化成効率の向上と活物質の利用効率の向上の双方を達成するためには例えば、それぞれに適した 2 種類のカーボン材料を選択するか、また化成効率の向上には鉛丹の添加を選択し、活物質の利用効率の向上には中空カーボンバルーンの添加を選択するといったことが必要であった。

【0 0 0 6】1 種類のカーボン材料の活物質中への添加で、正極板の化成効率の向上と活物質の利用効率の向上とが達成できない理由は次のような点にあるものと考えられる。すなわち、化成効率を向上させるためには、少量のカーボン材料の添加で、炭化成正極板の活物質中に電子伝導性のネットワークを作ることが必要であるが、このためには、アセチレンブラックのようなストラクチャーの良く発達したカーボンの微粉末、あるいは、炭素繊維、カーボンウィスカーのような繊維状材料を選択するのが良い。また、活物質の利用効率を向上させるためには、中空カーボンバルーンのように活物質中に、ポアを有効に形成する材料、あるいは鉛蓄電池では充放電反応に直接関与する硫酸を活物質中で有効に保持してくれる異方性の大きい黒鉛などの材料を選択するのが良い。このように、正極板の化成効率の向上と活物質の利用効率の向上のためにカーボン材料に要求される物性が異なるためであると考えられる。

【0 0 0 7】本発明の目的は、1 種類のカーボン材料の正極板の活物質中への添加によって、化成効率および活物質の利用効率双方の向上を図った鉛蓄電池用正極板を提供する点にある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】本発明は、フタル酸ジブチル（以下「DBP」という）の吸油量が 3 0 0 ml / 1 0 0 g 以上であるカーボンブラックを正極板の活物質中に添加することとした。また、化成効率の向上につながるカーボンブラック自体の電子伝導性を高め、活物質の利用効率の向上につながるカーボンブラック自体の硫酸保持性を高めるために、カーボンブラックをグラファイト化し、これを正極板の活物質中に添加することとした。

【0 0 0 9】

【作用】カーボンブラックというカーボンの微粉末を用いることで正極未化板の活物質中に容易に電子伝導性のネットワークが形成されると共に、吸油量が非常に大きいため、正極用ペーストを調製する際、この中に多くの水を含むことができ、この多くの水が活物質中に有効なポアを多く形成する。このことによって、化成効率、活物質の利用効率、共に向上した正極板が得られる。また、カーボンブラックのグラファイト化によって、カーボンブラックの電子伝導性が向上し、グラファイトの層間に硫酸を保持することができる。さらに、耐酸化性が向上することなどによって化成効率、活物質の利用効率をさらに向上させることができる。

【 0 0 1 0 】

【実施例】本発明の一実施例を説明する。

## 実施例 1

DBP吸油量の異なる各種カーボンブラックを正極未化板の活物質中に添加したときの化成効率および化成した正極板の活物質利用率を表 1 に示す。また、吸油量と利用率との関係を図 1 に示す。添加したカーボンブラックは、東海カーボン（株）＃ 5 5 0 0、キャホットの Vulcan XC-72、電気化学工業（株）のアセチレンブラック、三菱化成（株）の＃ 3 2 5 0、＃ 3 9 5 0、ケッチェンブラックインターナショナル（株）のケッチェンブラック EC、ケッチェンブラック EC 6 0 0 J D である。添加量はいずれも、活物質の原料となる鉛粉に対して 0.5wt% である。以下に、化成効率および活物質の利用率の評価方法とこれら进行评估するために作製した正極板の製造方法を示す。化成率は、正極未化板 1 枚と負極未化板 2 枚から成る電解セルを構成し、これに比重 1.06 (20℃) の希硫酸を注入し、正極未化板を化成するための理論電気を通電した後、これを取り出し、十分に水洗、乾燥を行ない、化学分析によって活物質の PbO<sub>2</sub> 化率を求め、評価した。活物質の利用率

は、十分に化成した正極板 1 枚と負極板 2 枚から成るセルに比重 1.28 (20℃) の希硫酸を注入し、25℃ で 5 時間率放電を行ない、セルの電圧が 1.75V に達したときの時間から放電電気を求め、これと別途求めた活物質とから算出した。また、これら、化成効率と活物質の利用率を評価するために用いた正極板の製造は以下の手順に従って行なった。まず、ボールミル方式で作製した酸化度 75% の鉛粉に水を添加しながら練った後、続いて比重 1.26 (20℃) の希硫酸を添加しながら練り、ペーストを調製した。このペースト固形分中の硫酸鉛量は 16wt% とした。つぎに、所定のカーボンブラックを鉛粉に対して 0.5wt% 添加し、カーボンブラック添加後のペーストの硬さが、添加前と同じになるように、必要に応じて水を添加しながらペーストを調製した。これを、鉛-アンチモン系鉛合金から成る格子体 (w108×h115×t1.45) に充填後、50℃、95%RH の雰囲気中で熟成、120℃ で乾燥後、化成率、活物質の利用率評価用の正極未化板とした。

【 0 0 1 1 】

【表 1】

カーボンブラックの種類		DBP吸油量 (mL/100g)	化成効 率(%)	活物質の 利用率 (%)
名 称	会社名			
無 添 加		—	65	49
#5500	東海カーボン	155	80	50
#3250	三菱化成	180	85	49.5
VulcanXC-72	キャホット	180	85	50.5
アセチレンブラック	電気化学工業	120	83	50.5
#3950	三菱化成	360	88	57
ケッチェンブラック EC	ケッチェンブラック インターナショナル	370	87	58
ケッチェンブラック EC600JD	ケッチェンブラック インターナショナル	500	90	68.5

【 0 0 1 2 】表 1 から明らかなように、正極未化板の化成率は、いずれのカーボンブラックを添加した場合も大巾に向上しており、カーボンブラックの化成率に対する添加効果が認められる。これに対して、正極活物質の利用率は、表 1 および図 1 から明らかなようにカーボンブラックの物性の 1 つである DBP 吸油量が、300ml/100g を越えると急激に向上していることがわかる。この理由は現時点では明確ではないが、おそらく 300ml/100g 以上という極めて大きい吸油量を示すカーボンブラックは、これをペースト中に添加したとき、その水の保持形態が他のカーボンブラックと異なり、多量の水を含むことができるためであると思われ

る。

【 0 0 1 3 】実施例 2

吸油量が 300ml/100g 以上であるカーボンブラックとして、ケッチェンブラックインターナショナル（株）のケッチェンブラック EC 6 0 0 J D を選び、これをグラファイト化させたときの正極板への添加効果を表 2 に示す。ケッチェンブラック EC 6 0 0 J D のグラファイト化は 1500℃、2500℃、3000℃ で行なった。化成率および活物質の利用率の評価方法とこれら进行评估するために作製した正極板の作製方法は実施例 1 と同じである。

【 0 0 1 4 】

【表 2】

グラファイト化温度	化成効率	活物質の利用率
(℃)	(%)	(%)
熱処理なし	90	68.5
1500	92	69.5
2500	95	71.5
3000	95	71.5

【0015】表2から明らかなように、ケッチェンブラックEC600JDをグラファイト化することによって、正極未化板の化成効率、正極活物質の利用率共に、ケッチェンブラックEC600JDを添加した場合より向上していることがわかる。この理由は、化成効率の向上は、ケッチェンブラックEC600JDがグラファイト化することによって、その電子伝導性がさらに良くなったためであると考えられる。また、活物質の利用率の向上は、グラファイト化したことによって、グラファイトの層間に硫酸が保持され、この硫酸が放電に際して有効に利用されているためであると考えられる。以上述べた、ケッチェンブラックEC600JDのグラファイト化による効果は、ケッチェンブラックEC、三菱化成

(株)の#3950についても同様に認められた。

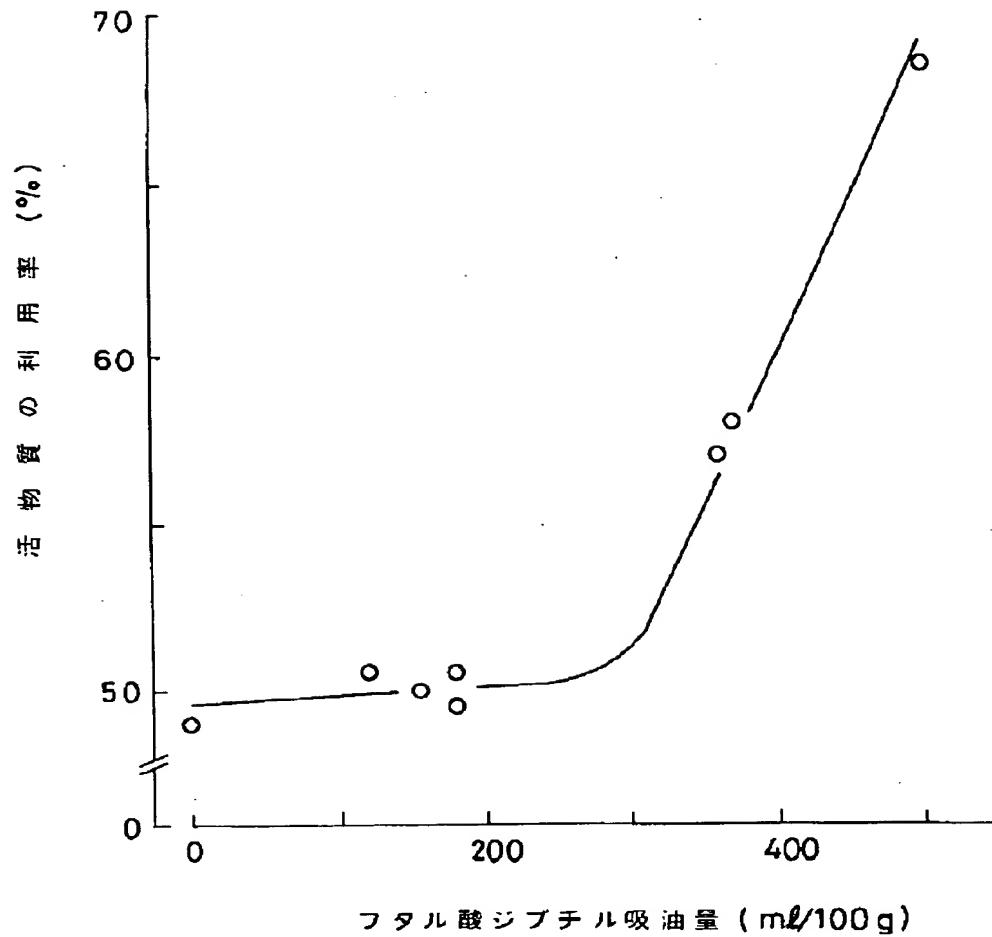
【0016】

【発明の効果】上述したように、本発明鉛蓄電池用正極板は、DBPフタル酸ジブチル吸油量が300ml/100g以上であるカーボンブラックを添加することとしたため、従来の鉛蓄電池用正極板に比べ、1種類のカーボン材料の添加によって、化成効率および活物質の利用率の双方を向上させることができ、製造工程の簡略化、大幅な価格低廉ができる等工業的価値甚だ大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンブラックのDBP吸油量と正極板の活物質利用率との関係を示す曲線である。

【図 1】



---

フロントページの続き

- (72) 発明者 前田 馨  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神  
戸電機株式会社内
- (72) 発明者 清水 祥司  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 新神  
戸電機株式会社内